

DE3508601

Publication Title:

Metal foil having an adhesive-agent coating for base materials for printed circuits, and a method for producing the base material

Abstract:

Abstract of DE3508601

The invention relates to a metal foil which is equipped on one side with an adhesive-agent coating on an epoxy resin base, for coating laminates on the bases of substrates which are impregnated with epoxy resin as base materials for the production of printed circuits, a method for producing a base material for printed circuits using the metal foils which are coated with adhesive agent, and base materials produced in this way. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 3508601 A1

⑯ Int. Cl. 4:
H 05 K 1/03
C 08 L 63/00
C 08 L 61/10
C 08 J 5/24
B 32 B 27/38
B 32 B 15/08

⑯ Anmelder:
Dynamit Nobel AG, 5210 Troisdorf, DE
⑯ Vertreter:
Müller-Gerbes, M., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 5300 Bonn

⑯ Erfinder:
Franz, Arnold, Dipl.-Ing.; Stein, Werner, 5210
Troisdorf, DE; Szemkus, Dieter, 5203 Much, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑯ Metallfolie mit Haftvermittlerschicht für Basismaterialien für gedruckte Schaltungen und Verfahren zur Herstellung des Basismaterials

Die Erfindung bezieht sich auf eine Metallfolie, die einselbig mit einer Haftvermittlerschicht auf Basis von Epoxidharz ausgerüstet ist, für Kaschierung von Laminaten auf Basis Epoxidharz imprägnierter Substrate als Basismaterialien für die Herstellung gedruckter Schaltungen, ein Verfahren zum Herstellen eines Basismaterials für gedruckte Schaltungen unter Verwendung der mit Haftvermittler beschichteten Metallfolien und so hergestellte Basismaterialien.

DE 3508601 A1

DE 3508601 A1

1. Metallfolie, insbesondere Kupferfolie, die einseitig mit einer Haftvermittlerschicht auf Basis thermoplastischer und/oder elastomerer Kunststoffe und/oder Duroplaste ausgerüstet ist, für die Kaschierung von Laminaten auf Basis Epoxidharz imprägnierter Substrate als Basismaterialien für die Herstellung gedruckter Schaltungen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Haftvermittlerschicht, enthaltend auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung 10 bis 20 Gew.-Teile Härter 6 bis 16 Gew.-Teile Novolak 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger mit einem Flächengewicht von 15 bis 200, vorzugsweise 20 bis 80g /m² vorgesehen ist.
2. Metallfolie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz 12 bis 20 Gew.-Teile Härter 7 bis 42 Gew.-Teile Novolak 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger enthält.
3. Metallfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht als Beschleuniger 1 bis 5 Gew.-Teile polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Dimethylacetamid enthält.
4. Metallfolie nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Haftvermittlerschicht als Beschleuniger 0,03 bis 0,3 Gew.-Teile tertiäre Amine, wie Benzylidimethylamin oder Imidazole,

- 2 -

- 1 wie 2-ethyl-4-methylimidazol enthält.
- 5 5. Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittlerschicht Novolak auf Phenolbasis mit einem Gehalt an freiem Phenol von weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 2% enthält.
- 10 6. Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittlerschicht als Epoxidharze Bisphenol-A-Epoxidharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxidierte zweiwertige Phenole, epoxidierten Phenol-Novolak oder epoxidierten Kresol-Novolak oder Mischungen hieraus enthält.
- 15 7. Metallfolie nach Anspruch 6, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittlerschicht Epoxidharze und bromierte Bisphenol-A-Epoxidharze mit einem Bromgehalt von etwa 40 bis 45% im Verhältnis 40 zu 60 bis 60 zu 40 enthält.
- 20 8. Metallfolie nach Anspruch 1, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittlerschicht als Phenolverbindung zweiwertige Phenole, insbesondere Bisphenol-A und/oder Tetrabrombisphenol-A enthält.
- 25 9. Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß die Haftvermittlerschicht als Härter aromatische Diamine, insbesondere Diaminodiphenylsulfon enthält.
- 30 10. Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 9, d a - d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als Metallfolie Kupferfolien einer Dicke ab etwa 17 μ m aufwärts vorgesehen sind.

1 11. Verfahren zum Herstellen eines Basismaterials für gedruckte Schaltungen unter Verwendung der Metallfolie nach einem der Ansprüche 1 bis 10, bei dem Substrate mit einer etwa 40 bis 80%, vorzugsweise 50 bis 70% ige Lösung enthaltend Epoxidharze, gegebenenfalls Phenolharze, gegebenenfalls Novolak, Härter und Beschleuniger sowie Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch für die Harze und Härter, imprägniert und bei Temperaturen von etwa 130° bis 220° C zum Prepreg mit halb ausgehärtetem B-Zustand vorgetrocknet werden; und auf die Metallfolien einseitig die Haftvermittlerschicht aufgetragen wird, dann Prepregs und beschichtete Metallfolien und gegebenenfalls Lamine zu einem Paket aufgeschichtet und bei Temperaturen von etwa 160° bis 220° C und Drucken von etwa 20 bis 100 bar während 20 bis 90 min zum Laminat verpreßt werden, daß durch gekennzeichnet, daß auf die Metallfolien einseitig eine 40 bis 80%, vorzugsweise 50 bis 70% ige Lösung, enthaltend auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze

20 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung

25 10 bis 20 Gew.-Teile Härter

25 6 bis 16 Gew.-Teile Novolak

25 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger,

30 als Haftvermittlerschicht in einer einem Flächengewicht in getrockneten Zustand von 15 bis 200, vorzugsweise 20 bis 80g /m² entsprechenden Menge aufgetragen und bei Temperaturen von etwa 120° bis 220° C in den halb ausgehärteten B-Zustand vorgetrocknet wird.

35 12. Verfahren nach Anspruch 11, daß durch gekennzeichnet, daß als Beschleuniger 1 bis 3 Gew.-Teile Dimethylformamid der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung für die Haftvermittlerschicht zugegeben werden.

- 4 -

- 1 13. Verfahren nach Anspruch 11, ~~da durch gekennzeichnet~~, daß für die Haftvermittlerschicht als Beschleuniger 1 bis 5 Gew.-Teile Dimethylsulfoxid bzw. Dimethylacetamid der lösungshaltigen Harz-Härter-Mischung zugegeben werden.
- 5 14. Verfahren nach Anspruch 11, ~~da durch gekennzeichnet~~, daß als Beschleuniger 0,03 bis 0,3 Gew.-Teile tertiäre Amine, wie Benzyl-dimethylamin oder Imidazole, wie 2-Ethyl-4-Methyl-imidazole der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung für die Haftvermittlerschicht zugegeben werden.
- 10 15. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, ~~da durch gekennzeichnet~~, daß für die Haftvermittlerschicht Novolak auf Phenolbasis mit einem Gehalt an freiem Phenol von weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 2% verwendet wird.
- 15 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 15, ~~da durch gekennzeichnet~~, daß für die Haftvermittlerschicht als Epoxidharze Bisphenol-A- Epoxidharz, Bisphenol-F- Epoxidharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxidierte zweiwertige Phenole, epoxidiertes Phenol-Novolak oder epoxidiertes Kresol-Novolak oder Mischungen hieraus verwendet werden.
- 20 17. Verfahren nach Anspruch 16, ~~da durch gekennzeichnet~~, daß für die Haftvermittlerschicht Epoxidharze und bromierte Bisphenol-A-Epoxidharze mit einem Bromgehalt von etwa 40 bis 45% im Verhältnis 40 zu 60 bis 60 zu 40 verwendet werden.
- 25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 17, ~~da durch gekennzeichnet~~, daß für die Haftvermittlerschicht als Härter aromatische Diamine, insbesondere Diaminodiphenylsulfon verwendet werden.
- 30 35

- 5 -

- 1 19. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 18,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß für
die Haftvermittlerschicht als Lösungsmittel für die
Harz-Härter-Mischung aromatische Lösungsmittel wie
5 Xylool, Toluol und Ethylbenzol, oder Aceton,
Methylethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol sowie
Glykolether oder Mischungen hiervon verwendet werden.
- 10 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 19,
d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, daß als
Substrat textile Flächengebilde auf Basis von Glas-
fasern mit einem Flächengewicht von 25 bis 250 g/m²
eingesetzt werden.
- 15 21. Basismaterial für gedruckte Schaltungen enthaltend
eine Kernschicht aus auf Basis von Epoxidharzen im-
prägnierten Substraten und darauf ein- oder beidseitig
aufgebrachter mit einer Haftvermittlerschicht ausge-
rüsteter Metallfolie, ~~hach~~ eines der Ansprüche
20 11 bis 10.

20

25

30

35

RHEINAUSTRASSE 30-32
D-5300 BONN 3
TELEFON 0228-460178
TELEX 8669264 PATD
PH 85010

1

8.3.1985
DYNAMIT NOBEL AG
5210 Troisdorf

5 Metallfolie mit Haftvermittlerschicht für Basismaterialien
für gedruckte Schaltungen, und Verfahren zur Herstellung
des Basismaterials

10 Die Erfindung bezieht sich auf eine Metallfolie, die ein-
seitig mit einer Haftvermittlerschicht auf Basis thermo-
plastischer und/oder elastomerer Kunststoffe und/oder
Duroplaste ausgerüstet ist, für die Kaschierung von La-
minaten auf Basis Epoxidharz imprägnierter Substrate als
Basismaterialien für die Herstellung gedruckter Schal-
tungen, ein Verfahren zum Herstellen eines Basismaterials
15 für gedruckte Schaltungen unter Verwendung der mit Haft-
vermittler beschichteten Metallfolien und so hergestellte
Basismaterialien.

20 Gedruckte Schaltungen werden als Verdrahtungselemente in
vielen elektrischen Geräten verwendet. Diese gedruckten
Schaltungen bestehen aus Laminaten aus einer Vielzahl ein-
zerner Lagen von mit härtbaren Harzen insbesondere Epoxid-
oder Phenolharzen imprägnierter textiler Flächengebilde,
Substrate, die ein- oder beidseitig eine Metallauflage
25 aufweisen. Diese Metallauflagen können hierbei sowohl
Metallfolien, die beim Verpressen der Lamine aufka-
schiert werden oder auch stromlos, insbesondere durch
chemische Zersetzung hergestellte Metallschichten sein.

- 2 - 7.

1 Die Herstellung von gedruckten Schaltungen durch Auf-
kaschieren von Metallfolien, insbesondere Kupferfolien
nennt man Substraktivtechnik, die Herstellung von ge-
druckten Schaltungen aus stromlos aufgebrachten Metall-
schichten direkt in Gestalt der gewünschten Leiterbahnen
bezeichnet man als Additivtechnik.

5 10 15 FÜR nach der Additivtechnik aufgebaute Basismaterialien für
gedruckte Schaltungen ist es bekannt, als Haftvermittler-
schicht zwischen den aus härtbaren Harzen enthaltenden
Laminaten und der Metallauflage eine Mischung aus thermo-
plastischen und duroplastischen Kunststoffen, die
chemisch anätzbar ist, einzusetzen, wie beispielsweise in
der DE-A 16 65 314, DE-OS 26 33 094, DE-OS 20 44 484,
DE-OS 21 40 978 oder DE-OS 28 21 303 beschrieben. Hierbei
wird als Thermoplast insbesondere ein Kautschuk auf
Acrylnitrilbutadien-Copolymerbasis und als Duroplast-
komponente Epoxidharz oder Phenolharz eingesetzt.

20 25 FÜR Basismaterialien der Substraktivtechnik werden Haft-
vermittlerschichten bevorzugt bei Basismaterialien auf
Phenolharzbasis eingesetzt. Hierbei sind beispielsweise
Haftvermittlerschichten aus einem mit einem organischen
Peroxid vernetzten Elastomer aus Acrylnitril-Butadien-
Copolymeren gemäß DE-OS 26 12 438 bekannt, oder ent-
zündungswidrige Kleberschichten aus 70 bis 100% Acryl-
oder Ketonharzen gemäß DE-A 24 04 777 oder ein- zwei-
schichtiges Klebersystem aus einer ersten Schicht aus
einem Polyamid-Epoxidharz-Gemisch und einer zweiten Kleber-
schicht auf der Grundlage von Polybutadien gemäß DE-PS
14 90 374.

30 Des Weiteren ist es bekannt, mit einer Haftvermittler-
schicht auf Basis von Polyvinylbutyral beschichtete Kupfer-
folien für die Herstellung von Basismaterialien auf Basis
von Phenolharzen für gedruckte Schaltungen zu verwenden.

35 Die Haftvermittlerschicht zwischen Metallauflage und La-
minat bei Basismaterialien für gedruckte Schaltungen hat
mehrere Aufgaben zu erfüllen, unter anderem soll sie
die gute mechanische Bindung zwischen Metallauflage und

- 1 Laminat bewirken, Ausgleich bzw. Aufnahme der unterschiedlichen linearen Ausdehnungskoeffizienten von Trägermaterial und Metallauflage und der dadurch bedingten mechanischen Spannungen während der Herstellung und beim
- 5 Einsatz des fertigen Produktes, Chemikalienbeständigkeit, insbesondere Säurebeständigkeit, möglichst geringe Wasser- aufnahme, ausreichende Wärmebeständigkeit, gute elektrische und dielektrische Eigenschaften, die nicht schlechter als diejenigen des Laminates sein sollen, hohe
- 10 Haftfestigkeit.

Bei Basismaterialien auf Basis von Epoxidharz, insbesondere den Epoxidharzglasgewebelaminaten, werden bisher meistens die Kupferfolien direkt, d.h. ohne Haftvermittlerschicht auf das Laminat kaschiert, da das Epoxidharz eine

- 15 relativ gute Verbindung mit der Kupferfolie eingeht.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Haftfestigkeit von auf Epoxidharzlaminate aufkaschierten Metallfolien, insbesondere Kupferfolien und unter Erhalt der übrigen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen, wie bei

- 20 Lötbadtemperaturen zu verbessern.

Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe mit einer Metallfolie, die eine Haftvermittlerschicht enthaltend auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz

- 25 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung
- 10 bis 20 Gew.-Teile Härter
- 6 bis 16 Gew.-Teile Novolak
- 0 bis .5 Gew.-Teile Beschleuniger

und ein Flächengewicht von 15 bis 200, vorzugsweise 20 bis 80g/m², aufweist.

- 30 Die Erfindungsgemäße Haftvermittlerschicht zeichnet sich in vollausgehärteten Zustand durch einen relativ hohen Vernetzungsgrad aus, der wohl auch auf den Zusatz von Novolakanteile zurückzuführen ist, aus, wodurch sich die thermische Beständigkeit erhöht, d.h. bei den hohen Bearbeitungstemperaturen durch Bohren, Stanzen, Lötbadtemperaturen von 260° C und mehr, Die Haftfestigkeit in
- 35

- 9 -

der Wärme ist zwischen Metallfolie und Epoxidharzlaminate 1 gegenüber bekannten Laminaten wesentlich erhöht. Auch zeigt die Haftvermittlerschicht eine wesentlich verbesserte Chemikalienfestigkeit bei erhöhten Temperaturen in voll ausgehärteten Zustand, was sich vorteilhaft auf das Basismaterial auswirkt.

Eine bevorzugte Zusammensetzung der Haftvermittlerschicht enthält auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz 12 bis 20 Gew.-Teile Härter, 7 bis 12 Gew.-Teile Novolak und 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger.

10 Bevorzugt werden für die Erfindung Novolake auf Phenolbasis mit einem Gehalt an freiem Phenol von weniger als 5%, vorzugsweise weniger als 2%. Bevorzugt werden Novolakharze mit einem Schmelzpunkt im Bereich von 68°C - 78°C eingesetzt, die bei 150°C eine Härtungszeit von etwa 100 bis 200 Sekunden aufweisen. Besonders vorteilhaft lässt sich die Erfindung bereits mit Novolak mit einem Gehalt an freiem Phenol von 1% oder weniger durchführen.

15 Der Zusatz von Novolak zu der Haftvermittlerharzmischung bewirkt offenbar eine höhere Vernetzungsdichte bei der Vorvernetzung des auf die Metallfolie aufgebrachten Haftvermittlers, die sich dann bei der Aushärtung beim Verpressen mit dem Laminat bzw. Kaschieren in der verbesserten Wärmefestigkeit der Haftvermittlerschicht auswirkt. Des Weiteren zeichnet sich die erfindungsgemäße 20 Haftvermittlerschicht auch durch einen relativ hohen Wert der Glasübergangstemperatur in voll ausgehärteten Zustand aus, die bei Zusätzen von Novolak, die im Bereich von 7 bis 12 Gew.-% bezogen auf das Epoxidharz, bis 190°C beträgt und bei höheren Zusätzen von Novolak über 12 Gew.-% dann wieder kontinuierlich abfällt.

25 Geeignete Epoxidharze zur Verwendung bei der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht sind Bisphenol-A-Epoxidharz, Bisphenol-F-Epoxidharz, epoxidiertes Bisphenol-A, epoxi- 30

- 8 - 10.

- 1 dierter Phenol-Novolak, epoxidierte zweiwertige Phenole, und epoxidierter Kresol-Novolak oder auch Mischungen davon. Die Epoxid-Äquivalent-Gewichte können hierbei zwischen etwa 180 bis über 400 betragen. Sofern die Basismaterialien flammfest ausgerüstet werden sollen, können für die Haftvermittlerschicht auch z.B. bromierte Bisphenol-A-Epoxidharze mit einem Bromgehalt von etwa 40 - 45% mit den Epoxidharzen im Verhältnis von 40 zu 60 bis 60 zu 40 eingesetzt werden.
- 5 10 Des weiteren ist es möglich zusätzlich zu den Epoxidharzen auch zweiwertige Phenolverbindungen, insbesondere Bisphenol-A und/oder Tetrabrombisphenol-A zuzugeben. Als Härter kommen insbesondere aromatische Diamine, wie Diaminodiphenylsulfon zur Anwendung. Jedoch ist der Einsatz anderer für Epoxidharz geeigneter Härter, wie aliphatische Amine, in Verbindung mit der Erfindung nicht ausgeschlossen. Vorzugsweise werden 15 bis 20 Gew.-Teile Härter auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz eingesetzt.
- 15 20 25 Die Härter können auch gelöst in z.B. Aceton, Butanon, Methylglykol eingesetzt werden. Der Haftvermittlerschicht können auch Füllstoffe, Farbmittel, Flammenschutzmittel oder dergleichen zugesetzt werden, wie Zinkoxid, Titandioxid, Calciumcarbonat, Magnesiumoxid, Siliciumdioxid oder dergleichen. Ist die Harz-Härter-Lösung von sich aus ausreichend reaktiv, so entfällt der Zusatz von Beschleuniger. Üblicherweise werden jedoch auch für die Haftvermittlerschicht Beschleuniger eingesetzt, sodaß die auf die Metallfolie aufgetragene Haftvermittlerschicht schnell trocknen kann und ausreichend vernetzt.
- 30 35 Als Beschleuniger können übliche Beschleuniger wie tertiäre Amine, wie Benzylidimethylamin oder Imidazole, wie 2-Ethyl-4-Methylimidazol der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung bevorzugt in Mengen von 0,03 bis 0,3

- M -

- 3 -

1 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze zugegeben werden.

5 Es hat sich jedoch überraschend herausgestellt, daß auch polare Lösungsmittel wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid und Dimethylacetamid, die üblicherweise nur als Lösungsmittel eingesetzt werden, als Beschleuniger für den erfindungsgemäßen Haftvermittler eingesetzt werden können, wenn sie in Mengen von 1 bis 5 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze, der lösungsmittelhaltigen Harz-Härter-Mischung zugegeben wird. Voraussetzung hierfür ist, daß als Lösungsmittel kein Dimethylformamid eingesetzt wird.

15 Dimethylformamid wird in der erfindungsgemäßen Verwendung bevorzugt in geringen Mengen von 1 bis 3 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz eingesetzt und bewirkt als Beschleuniger eine hohe Reaktivität, d.h. hohe Beschichtungsgeschwindigkeiten können realisiert werden, während beim späteren Verpressen der Metallfolie mit den 20 Prepregs zum Laminat die Reaktivität wieder gesenkt ist, da das Dimethylformamid sich verflüchtigt hat.

25 Das Dimethylformamid als Beschleuniger, in geringen Mengen eingesetzt, jedoch nicht als Lösungsmittel in großen Mengen, fördert offenbar die Vernetzungsreaktion der Epoxidharze zu höhermolekularen Harzen und gleichzeitig seitliche Kettenverzweigungsbildung, so daß eine höhere Vernetzungsdichte der Haftvermittlerschicht beim getrockneten Auftrag auf die Metallfolie erzeugt wird, die sich dann positiv beim späteren Verpressen zum Laminat auswirkt. Durch den geringfügigen Zusatz von 30 Dimethylformamid wird eine besonders günstige Art der Vorvernetzung auch im Zusammenwirken mit dem niedrigen Novolakzusatz erreicht. Dies alles zusammen bewirkt dann das Erzielen einer hochtemperaturfesten Haftvermittler-

- 12.
- 74 -

- 1 schicht, mit sehr hohen GlasÜbergangstemperaturen und erhöhter Haftkraft und sehr guter Chemikalienbeständigkeit bei hohen Temperaturen.
Auch andere polare Lösungsmittel, wie das Dimethylsulfoxid
- 5 oder Dimethylacetamid, zeigen die gleiche vorteilhafte Wirkung bei der Verwendung mit der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht, sie werden jedoch zur optimalen Entfaltung in etwas größeren Mengen, die bevorzugt im Bereich zwischen 1 bis 5 oder auch etwas mehr Gew.-
- 10 Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Epoxidharz, liegen, eingesetzt.
Die für Basismaterialien verwendeten und gemäß der Erfindung üblicherweise eingesetzten Metallfolien sind bevorzugt Kupferfolien mit einer Dicke ab etwa 17 μm aufwärts.
- 15 Bei dem Verfahren zum Herstellen eines Basismaterials für gedruckte Schaltungen unter Verwendung der mit der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht ausgerüsteten Metallfolie werden Substrate mit einer etwa 40 bis 80%igen vorzugsweise 50 bis 70% ige Lösung enthaltend Epoxidharze, gegebenenfalls Phenolharze, gegebenenfalls Novolak, Härter und Beschleuniger sowie Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch für die Harze und Härter, imprägniert und bei Temperaturen von etwa 130° bis 220° C während etwa 20 25 3 bis 15 Minuten zum Prepreg mit halb ausgehärtetem B-Zustand vorgetrocknet und auf die Metallfolien einseitig die Haftvermittlerschicht enthaltend die Harze aufgetragen, dann Prepregs und beschichtete Metallfolien und gegebenenfalls Lamine zu einem Paket aufgeschichtet und bei Temperaturen von etwa 160° bis 220° C und Drucken von etwa 20 bis 100 bar während 30 bis 90 Minuten zum Laminat verpreßt. Hierbei wird erfindungsgemäß auf die Metallfolien einseitig eine 40 bis 80% ige, vorzugsweise 50 bis 70% ige Lösung enthalten auf 100 Gew.-Teile Epoxidharze 0 bis 35 Gew.-Teile einer zweiwertigen Phenolverbindung, 10 bis 20 Gew.-Teile Härter, 6 bis 16 Gew.-Teile

- 1 Novolak und 0 bis 5 Gew.-Teile Beschleuniger als Haftvermittlerschicht aufgetragen und bei Temperaturen von etwa 120° bis 220° C getrocknet.
- 5 Geeignete Lösungsmittel für die Harz-Härtermischung der Haftvermittlerschicht sind aromatische Lösungsmittel wie Xylol, Toluol und Ethylbenzol, oder Aceton, Methyl-ethylketon, Cyclohexanon, Diacetonalkohol sowie Glykolether wie Methylenglykolethylether, Ethylenglykolumethylether, Ethylenglykol-n-butylether, Diethylenglykolethylether,
- 10 10 Diethylenglykol-n-butylether, Propylenglykolumethylether, Dipropylenglykolumethylether, und Mischungen hieraus. Auch halogenierte Lösungsmittel wie Trichlorethylen und Methylchlorid kommen in Frage.
- 15 15 Als Substrate für das Laminat, mit dem die mit Haftvermittlerschicht ausgerüstete Metallfolie kaschiert wird, kommen bevorzugt textile Flächengebilde auf Basis von Glasfasern, wie Glasgewebe, Glasvliese, Glasmatte mit Flächengewichten von 25 bis 250 g/m² zur Anwendung. Hierbei werden Prepregs mit Imprägnierlösungen auf Basis von
- 20 20 Epoxidharzen eingesetzt, die zur Weiterverarbeitung von Epoxidglaslaminaten verschiedener Aufbauten dienen, z.B. starren oder flexiblen Laminaten und Multilayer.

Neben textilen Flächengebilden auf Glasfaserbasis können mit der Imprägnierharzlösung auch Gewebe oder Vliese z.B. auf Polyesterfaserbasis oder anderen Fasern oder Papiere imprägniert und zu Laminaten verpreßt werden.

- 25 25 Für die Imprägnierung der Substrate kommen bekannte Imprägnierlösungen auf Basis Epoxidharz in Frage, jedoch auch eine Imprägnierlösung auf Basis der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht.
- 30 30 Mit der erfindungsgemäßen Haftvermittlerschicht als Imprägnierlösung hergestellte Prepregs, die dann zu Laminaten verpreßt werden, weisen hohe GlasÜbergangstemperaturen, 35 von Über 170° C auf, (die GlasÜbergangstemperatur wird

- 14 -
- 8 -

- 1 anhand des Temperaturverlaufes des Schubmoduls nach DIN 53 44 5 aus Torsionsschwingungen ermittelt), hohe Haftfestigkeiten auch in der Wärme-, Chemikalienbeständigkeit und Measlingbeständigkeit.
- 5 Mit der Erfindung werden auch Basismaterialien für gedruckte Schaltungen, enthaltend eine Kernschicht aus auf Basis von Epoxidharzen imprägnierten Substraten und darauf ein- oder beidseitig aufgebrachter mit einer Haftvermittlerschicht ausgerüsteter Metallfolien gemäß der 10 Erfindung beansprucht.
- 15 Im Gegensatz zu den bekannten Haftvermittlern aus harzmodifizierten Kautschuken, d.h. Gemischen von Thermoplasten bzw. Elastomeren und Duroplasten, besteht die erfindungsgemäße Haftvermittlerschicht zwischen der Metallauflage und einem Epoxidharzlaminate zum Herstellen gedruckter Schaltungen ausschließlich aus einem Bindemittel auf Basis von Duroplasten, insbesondere Epoxidharzen.
- 20 Der erfindungsgemäße Haftvermittler ist in sich homogen und bildet eine homogene Verbindung mit den Epoxidharzprepregs bzw. -laminaten. Die Nachteile der bekannten Haftvermittler aus Harz-Kautschuk-Mischungen entfallen.
- 25 Die erfindungsgemäße vorgeschlagenen Zusammensetzungen der Haftvermittlerschichten, insbesondere auch unter Verwendung des polaren Lösungsmittel Dimethylformamid in kleinen Mengen als Beschleuniger erlaubt die Einstellung von wirtschaftlichen Härtungsgeschwindigkeiten und ermöglicht im Zusammenwirken mit den Zusätzen von
- 30 Novolak einen hohen Vernetzungsgrad des Endproduktes, d.h. der fertig ausgehärteten Haftvermittlerschicht zu erzielen. Die erfindungsgemäße Haftvermittlerschicht erhöht in vorteilhafter Weise die Haftfestigkeit zwischen Metallauflage und Laminat in der Wärme sowie die Chemikalienbeständigkeit. Die bekannten meist einseitig oxidierten
- 35 Kupferfolien, welche für die Kaschierung der Lamine

-10- 15.

zur Herstellung gedruckten Schaltungen nach der Sub-
straktivtechnik verwendet werden, und mit Haftvermittler
gemäß der Erfindung beschichtet sind, ergeben mit Epoxid-
harzlaminate bzw. Epoxidharz imprägnierten Prepregs
verpreßt, hervorragende Eigenschaften. Neben einer aus-
reichenden Haftfestigkeit der Metallauflage bzw. Leiter-
bahnen werden an gedruckte Schaltungen, d.h. die Basis-
materialien weitere strenge Anforderungen gestellt, wie
hohe Lötabd beständigkeit, Beständigkeit gegen Säuren und
Laugen, Stanz- und Bohrfähigkeit, hoher Oberflächenwider-
stand. Allen diesen Anforderungen wird der erfindungsgemäß
Haftvermittler gerecht.

Die Erfindung ist in der Zeichnung an Ausführungsbei-
spielen erläutert. Es zeigen

Figur 1 eine perspektivische Ansicht einer beschichteten
Metallfolie

Figur 2 einen Querschnitt durch ein Epoxidharzlaminate
mit einseitiger Kupferfolienkaschierung

Figur 3 einen Querschnitt durch ein beidseitig mit
Kupferfolie kaschiertes Laminat.

Bei der Herstellung von Basismaterialien für gedruckte
Schaltungen wird üblicherweise so verfahren, daß in einem
Verfahrensprozeß die Substrate mit den Harzen imprägniert
werden, vorgetrocknet und in einem weiteren Verfahrens-
schritt separat die Metallauflagen, üblicherweise sehr
dünne Kupferfolien von etwa 17 µm oder 35 µm einseitig
mit dem Haftvermittler beschichtet werden. Dann werden
die auf die gewünschten Maße geschnittenen Prepregs und
Kupferfolien zu den Laminaten mit gewünschtem Aufbau ge-
stapelt und dann in Etagenpressen unter Anwendung von
Druck und Wärme miteinander verpreßt, wobei die Haft-
vermittlerschichten und die Imprägnierharze vollständig
aushärten.

- 16 -

1 In der Figur 2 ist eine solche Kupferfolie (3) mit
einseitiger Haftvermittlerschicht (2) dargestellt.
Die Haftvermittlerschicht kann entweder durch Streichen
oder Aufsprühen oder Beschichten mit Reverse-Roll-Coater
5 erfolgen. Das Harz der Haftvermittlerschicht wird mit
Härtern und Beschleunigern in einem Lösungsmittel ge-
löst und als Lösung aufgetragen, wobei die aufgetragene
Schicht an Harz einem Flächengewicht bevorzugt von etwa
20 bis 80 g/m² entsprechen soll. Als Metallfolie können
10 die üblichen Kupferfolien, wie sie für gedruckte Schal-
tungen eingesetzt werden, die auch eine vorbehandelte
oxidierte oder aufgerauhte Seite aufweisen können, ein-
gesetzt werden.

15 Nach Figur 2 ist ein Laminat (1) dargestellt, das bei-
spielsweise aus acht mit Epoxidharz imprägnierten Pre-
pregs (10) besteht und einseitig mit der Kupferfolie (3)
Über die Haftvermittlerschicht (2) verbunden ist.

20 In der Figur 3 ist ein anderer Aufbau eines Laminates
dargestellt, das beidseitig mit einer Kupferfolie (3)
Über die Haftvermittlerschicht (2) mit den zum Laminat
(1) verpreßten Prepregs (10,11) verbunden ist. Hierbei
kann der Aufbau des Laminates aus unterschiedlichen
Prepregs (10,11) erfolgen, wobei die Differenzierung
25 sowohl in der Harzlösung als auch im Substrat vorgesehen
sein kann.

30 Die Erfindung wird an einem Beispiel erläutert. Mit einer
65% Imprägnierharzlösung, enthaltend auf 97 Gew.-T. Bro-
mierter Epoxidharz Bisphenol-A, 20% Bromgehalt, Epoxid-
Äquivalent 450, 3 Gew.-T. Dicyandiamid, 0,2 Gew.-T.
Benzyldimethylamin mit einem Lösungsmittelgemisch von
3 zu 1 Methylglykol und Aceton, werden Glasgewebe
Typ 7628 mit einem Flächengewicht von 200 g/m² in einer
Imprägnieranlage mit 180⁰C bis 200⁰C imprägniert. Die
35 erhaltenen Prepregs hatten einen Harzfluß von 18-23 %,
Harzgehalt von 40-43%, Gelierzeit 170⁰C von 100 ± 20 sec.

- 12 - 17.

- 1 flüchtige Anteile 0,5%.
- 5 Oxidierte handelsübliche Kupferfolien von 35 μm Dicke wurden mit einer 65% Haftvermittlerschicht-Lösung, enthaltend
- 10 41 Gew.-T. Epoxidiertes Bisphenol-A mit Epoxidäquivalent 220, 41 Gew.-T. Bromiertes Epoxidharz mit 45% Bromgehalt und Epoxidäquivalent 400, 15 Gew.-T. Diaminodiphenylsulfon, 10 Gew.-T. Novolak auf Phenolbasis mit max. 1% freiem Phenol, 1,5 Gew.-T. Di methylformamid und einem Lösungsmittelgemisch von 3 zu 1 Methylglykolketon und Aceton, beschichtet und bei Temperaturen von etwa 200°C in dem B-Zustand vorgehärtet und getrocknet. Die Haftvermittlerschicht hatte dann ein Flächengewicht auf der Cu-Folie von etwa 35 g/m².
- 15 Aus den Prepregs und beschichteten Cu-Folien wurden dann Lamine gemäß Beispiel 1 von Tabelle I gepresst. Als Vergleichsbeispiel wurden aus den gleichen Prepregs Lamine mit Kupferfolien ohne Haftvermittler nach Stand der Technik, siehe Beispiel 2 der Tabelle I gepräst.
- 20 Aus den gemessenen Eigenschaften nach Tabelle I geht hervor, daß die Haftkraft in der Wärmebelastung praktisch um 100% verbessert ist, was eine erhebliche Bedeutung für die Herstellung und Qualität gedruckter Schaltungen aus solchen Basismaterialien hat. Ebenso ist die wesentlich verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit hervorzuheben. Die etwas geringere Anfangshaftung hingegen beeinflußt das Laminat nicht negativ, da auch diese Anfangshaftung noch ausreichend über dem geforderten Niveau liegt.
- 25 Die als Beschleuniger ausgewählten und eingesetzten speziellen polaren Lösungsmittel sollten ein Dipolmoment von 3 oder mehr aufweisen.

~~- 18 - 18.~~

T a b e l l e I

1	Beispiel	1	2
		Einheit	
	Prepregs	Anzahl	8
5	Cu-Folie, beidseitig	µm	35
	Haftvermittlerschicht auf Cu-Folie	g/m ²	35
	Backtemperatur	°C	185
10	Backzeit	min	90
	Druck	bar	50
	Enddicke Laminat	mm	1,5
	Lötbadbeständigkeit mit Cu bei 260°C	sec	180
15	Aufnahme von N-Methyl- pyrrolidon ohne Cu nach 30 min tauchen	%	0,15
	Haftkraft DIN 40802		1,5
	Anlieferung	N/mm	1,9
20	bei 260°C	N/mm	0,15
	Qualität		FR 4

25

30

35

Nachgericht

11/1
Nummer: 35 08 601
Int. CL4: H 05 K 1/03
Anmeldetag: 11. März 1985
19 Offenlegungstag: 11. September 1986

FIG. 1

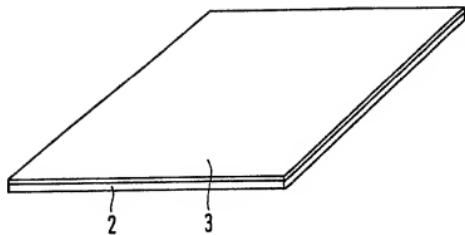


FIG. 2

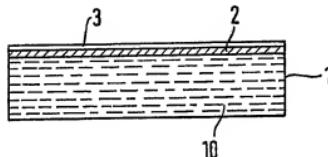
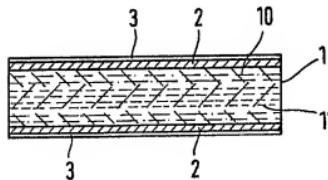


FIG. 3



PH 85010